

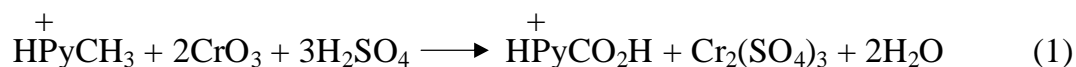
Н.Ф. ТЮПАЛО, докт. хим. наук, **В.В. БОНДАРЬ**,
И.Н. ШАПОВАЛОВА, канд. техн. наук,
Т.Н. СЕМЕНЮК, канд. техн. наук, ТИ ВНУ им. В. Даля,
 г. Северодонецк

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ПИРИДИНОВ СОЕДИНЕНИЯМИ Cr^{VI} В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

В роботі вперше ізотопним методом проведені кінетичні дослідження окислення сполук піридину та їх дейтерозаміщених хромовим ангідридом. Запропонований механізм окислення метильної групи і піридинового ядра, який включає швидку нуклеофільну атаку окислювача з наступним повільним відривом гідрид-іону в перехідному стані та двохелектронним відновленням Cr^{VI} в Cr^{IV} .

The kinetic investigations of the oxidation of pyridine compounds and their deuterium substituted by chromic anhydride have been performed by isotopic method in this work. The mechanism of methyl group and pyridine nucleus oxidation, which includes a fast nucleophilic attack of the oxidant, followed by a slow separation of hydride ion in the transition state and two-electron reduction Cr^{VI} to Cr^{IV} has been proposed.

При окислении гомологов пиридина соединениями Cr^{VI} (CrO_3 , HCrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в сернокислотных растворах основным направлением является образование соответствующих пиридинкарбоновых кислот (схема 1), выход которых (таблица) зависит от строения алкильного радикала и его положения в пиридиновом ядре [1].



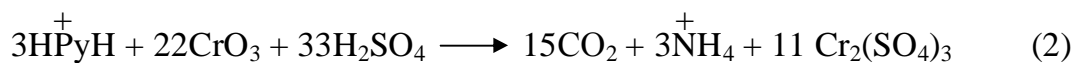
где $^+\text{HPy} = \text{H}-\text{N}^+ \langle \text{C}_5\text{H}_4 \rangle$

Таблица

Выход пиридинкарбоновых кислот при окислении пиридинов хромовым ангидридом в 11,3М серной кислоте

Пиридины	Выход пиридинкарбоновых кислот, %
Пиридин	-
2-метилпиридин	68,0
3-метилпиридин	77,2
4-метилпиридин	81,6
4-этилпиридин	74,1

Окисление пиридина и его производных, не содержащих алкильных радикалов, протекает с разрушением пиридинового ядра (схема 2), на что указывает образование аммиака при щелочном гидролизе оксида (схема 3)[2].



Для выяснения механизма реакций и соотношения скоростей окисления по пиридиновому ядру и алкильным радикалам в настоящей работе проведены кинетические исследования окисления алкилгомологов и производных пиридина хромовым ангидридом изотопным методом.

Экспериментальная часть.

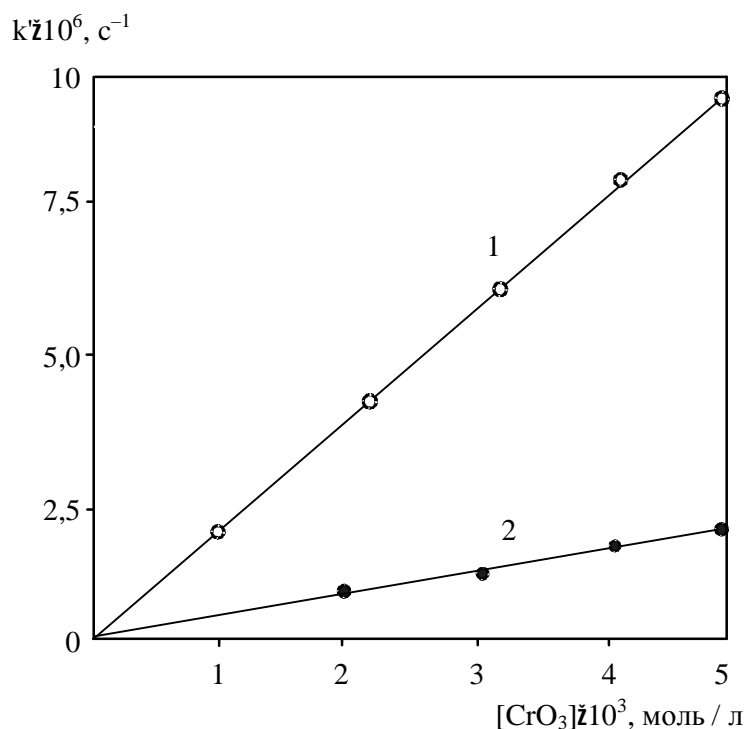
Окисление проводили по следующей методике. В колбу 50 мл загружали 25 мл водного раствора серной кислоты (30 – 96 %), пиридин или его гомологи (или его производные) термостатировали и быстро при интенсивном перемешивании смешивали с раствором соединения Cr^{VI} в серной кислоте такой же концентрации. За ходом окисления следили по расходу Cr^{VI} иодометрическим методом [3], образованию аммиака [2], накоплению пиридинкарбоновых кислот (при окислении алкилпиридинов). Объектами исследований выбраны пиридин, 2-, 3-, 4- метилпиридин, пиридин-4-метил- D_7 , изоникотиновая кислота, изоникотиновая- D_4 кислота, 2,3,5,6-дейтеропиридин, 4-хлор- и 4-нитропиридины. Температура окисления алкилпиридинов составляла 10 – 40°C, при окислении пиридина и его замещенных – 80°C.

Результаты и обсуждения.

Предварительно установлено, что в серной кислоте заданной концентрации, кинетика окисления отвечает уравнению первого порядка по окислителю и субстрату, что хорошо видно, например, из данных рис. 1, где приведена зависимость констант скорости псевдопервого порядка от концентрации CrO_3 при окислении 4-метилпиридина и пиридин-4-метил- D_7 .

Изотопные исследования показали, что при окислении 4-метилпиридина лимитирующей стадией является разрыв С-Н связи метильной группы, на что указывает найденный из рис. 1 кинетический изотопный эффект $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$, равный в случае окисления 4-метилпиридина и его полного дейтерозамещенного 4,1. Предварительно было установлено, что в условиях опытов ($T = 298 \text{ K}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 11,3 \text{ M}$) дейтеро-протообмен практически не протекает.

Это подтверждается массомтерическими данными (масс-спектрометр МХ-1303, энергия ионизации 70эВ, идентификация проведена по молекулярным пикам $M = 93$ и $M = 100$).



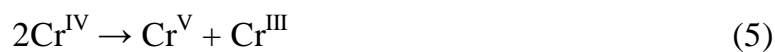
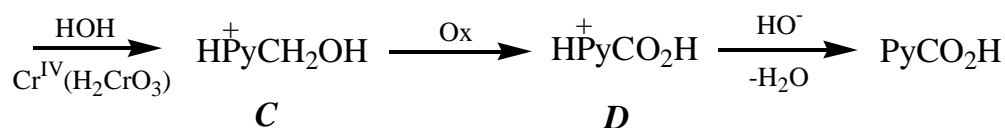
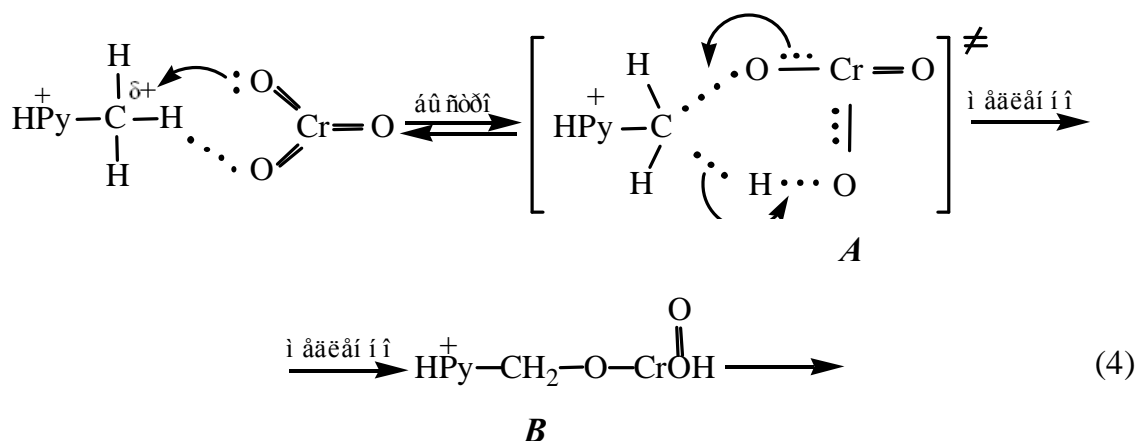
$T = 298 \text{ K}$; $[C_6H_7N]_0 = [C_6H_7N] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; $[H_2SO_4] = 70 \%$.

Рис. 1. Зависимость констант скорости псевдопервого порядка окисления 4-метилпиридина (1) и 4-метилпиридина- D_7 (2) от концентрации окислителя.

Полученные результаты хорошо согласуются с известными литературными данными по окислению алкиларенов хромовым ангидридом [4] и позволяют предположить, что лимитирующей стадией окисления является разрыв С-Н (С-D) связи метильной группы через переходное состояние **A** с последующим гидридным переносом и двухэлектронным восстановлением хрома (VI) в хром (IV) в одном акте с образованием эфира **B**, гидролиз которого приводит к пиридилкарбинолу **C**, а его окисление – к пиридинкарбоновой кислоте (реакция 4).

Образующийся в реакциях (4) хром (IV), как показано в [4], вступает в реакцию рекомбинации (реакция 5).

Хром (V) является сильным окислителем ($E = 1,35 \text{ В}$ [4]) и может вступать в реакцию окисления метилпиридина или пиридилкарбинола **C** по реакциям типа (4) с двухэлектронным восстановлением до хрома (III).



Из таблицы видно, что выход пиридинкарбоновых кислот при окислении гомологов пиридина хромовым ангидридом не превышает 82 %.

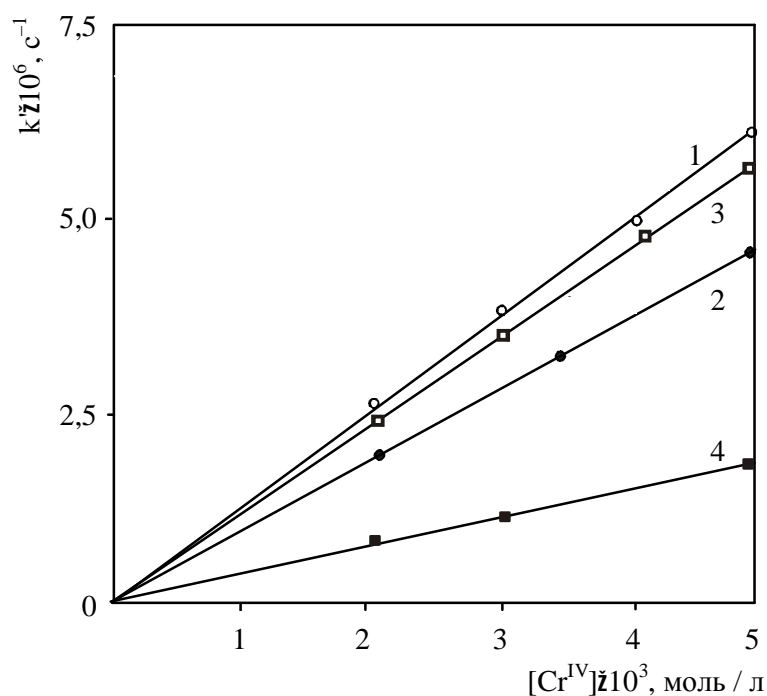
Эти данные свидетельствуют о том, что окисление алкилпиридинов протекает по алкильному радикалу и пиридиновому ядру. Протекание последней подтверждается образованием аммиака при щелочном гидролизе реакционной массы синтеза пиридинкарбоновых кислот.

В связи с этим представилось интересным изучить кинетику окисления производных пиридина по ядру.

С этой целью, объектами исследований были выбраны пиридин, 2,3,5,6-дейтеропиридин, 2,3,4,5-дейтероизоникотиновые кислоты, изоникотиновая кислота, 4-хлор- и 4-нитропиридины (2,3,5,6-дейтеропиридин получали декарбоксилированием 2,3,5,6-дейтероизоникотиновой кислоты [5], которая образуется при окислении 4-метилпириидна-D₇).

Во всех случаях при окислении этих соединений хромовым ангидридом образуются продукты глубокой деструкции, о чем свидетельствует образование аммиака. Предварительно было установлено, что в 70 %-ной серной кислоте кинетика окисления этих соединений описывается кинетическим уравнением первого порядка по окислителю и субстрату.

На рис. 2 приведены зависимости констант скорости псевдопервого порядка окисления пиридина, 2,3,5,6-дейтеропиридина, изоникотиновой кислоты и 2,3,5,6-дейтероизоникотиновой кислоты хромовым ангидридом, который показывает что кинетический изотопный эффект при окислении изоникотиновой и 2,3,5,6-дейтероизоникотиновой кислоты составляет 3,9, а в случае окисления 2,3,5,6-дейтеропиридина – 1,4.



$T = 358 \text{ K}$; $[H\dot{P}yR] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; $[H_2SO_4] = 70 \%$.

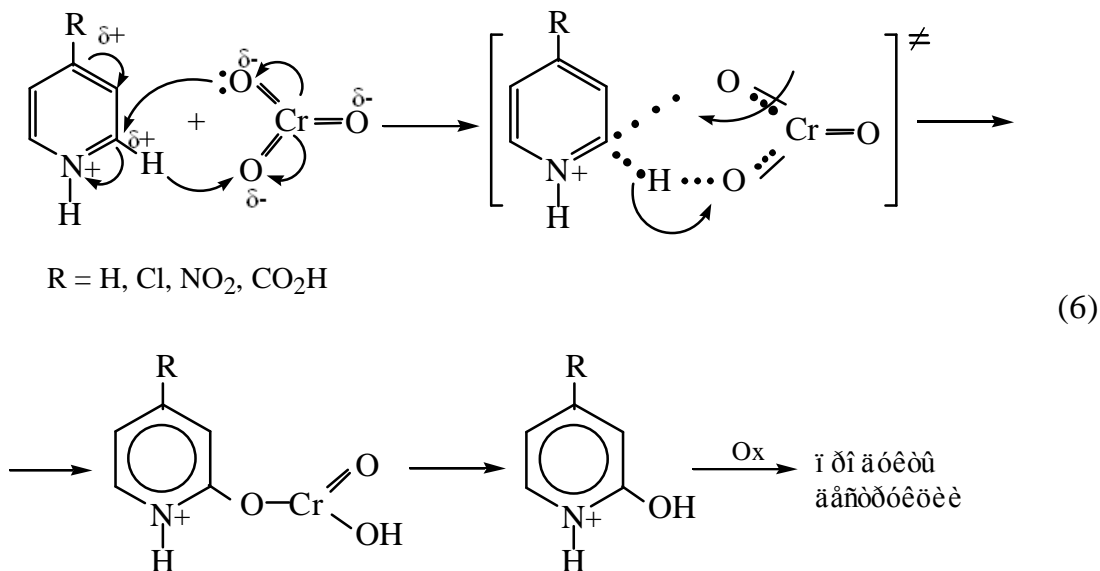
Рис. 2. Зависимость скорости псевдопервого порядка окисления хромовым ангидридом пиридина (1), 2,3,5,6-дейтеропиридина (2), изоникотиновой кислоты (3) и 2,3,5,6-дейтероизоникотиновой кислоты от концентрации окислителя.

Полученные кинетические данные можно объяснить предположением о том, что первичным актом окисления является нуклеофильное присоединение хромового ангидрида в α - и γ -положение пиридинового ядра, обладающего за счет сопряжения пониженной электронной плотностью.

Механизм окисления можно представить схемой 6.

В этой схеме лимитирующей стадией является, по-видимому, отрыв гидрид-иона от пиридинового ядра в активированном комплексе, что согласуется с высоким кинетическим эффектом окисления изоникотиновой кислоты и ее дейтерозамещенного.

Более низкий изотопный эффект при окислении 2,3,5,6-дейтеропиридина объясняется протеканием параллельных реакций окисления по α - и γ -положениям пиридинового ядра, причем реакция в γ -положение протекает по-видимому быстрее.

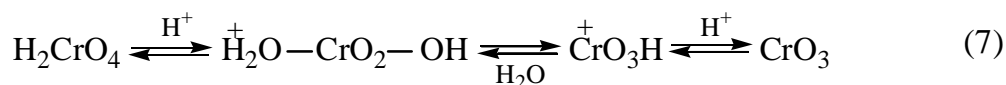


Скорости окисления органических соединений кислородсодержащими окислителями (K₂Cr₂O₇, KMnO₄, MnO₂ и др.) зависят от кислотности среды.

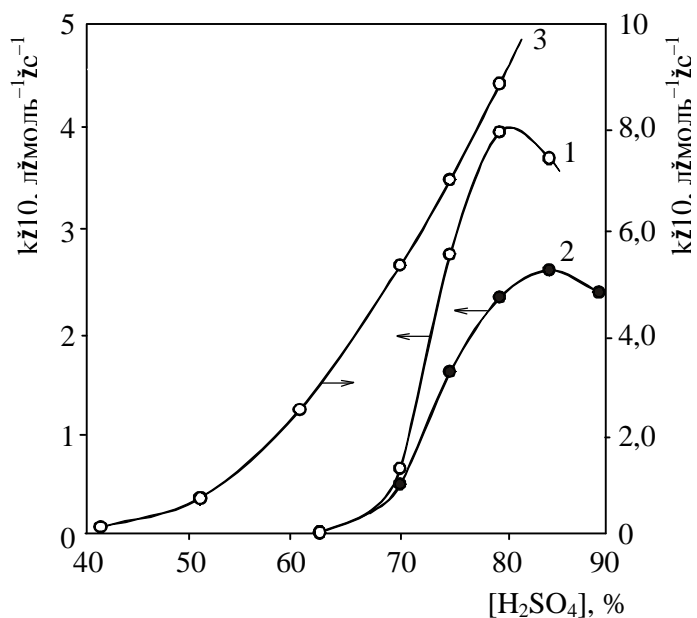
В связи с этим представилось интересным выяснить влияние концентрации серной кислоты на скорость окисления пиридина и его производных по ядру и метильной группе. Объекты – пиридин, 4-метилпиридин, изоникотиновая кислота.

Как видно из рис. 3 при окислении этих соединений скорость существенно увеличивается с повышением кислотности.

Мы полагаем, что увеличение скорости окисления объясняется, главным образом, протеканием реакций внутримолекулярной дегидратации хромовой (или двуххромовой) кислоты с образованием хромового ангидрида, обладающего более высокими окислительными свойствами:



Данные рис. 2 свидетельствуют о заметном снижении скорости окисления в области концентраций серной кислоты более 20 %, что объясняется снижением растворимости хромового ангидрида [3].



$[H\dot{P}yR] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; T: в опытах 1 и 2 – 353 K, в опыте 3 – 298 K.

Рис. 3. Зависимости констант скорости окисления пиридина (1), никотиновой кислоты (2) и 4-метилпиридина (3) хромовым ангидридом от концентрации серной кислоты.

Выше мы отмечали, что кинетический изотопный эффект при окислении дейтерозамещенных пиридинов объясняется тем, что лимитирующей стадией является отрыв гидрид-иона (схемы 4, 6).

Дополнительным аргументом в пользу этого является линейная зависимость констант скорости 4-замещенных производных пиридина от σ_M – констант заместителей Гаммета, согласно которой при введении электроноакцепторных заместителей скорость отрыва гидрид-иона снижается (рис. 4).

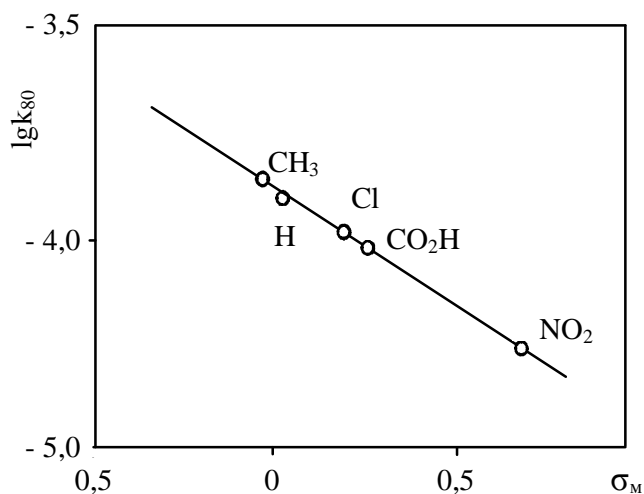


Рис. 4. Зависимость бимолекулярных констант скорости окисления пиридинового ядра хромовым ангидридом от значений σ_M - констант Гаммета при 353 K

Выводы:

- Впервые изотопным методом изучено окисление ряда соединений пиридина и их дейтерозамещенных.
- Установлено, что при окислении дейтерозамещенных пиридина наблюдается кинетический изотопный эффект.
- Предложен механизм окисления метильной группы по (4) и пиридинового ядра (6), включающий быструю нуклеофильную атаку окислителя с последующим медленным отрывом гидрид-иона в переходном состоянии и двухэлектронным восстановлением Cr^{VI} в Cr^{IV} .
- Выявлена линейная корреляция между бимолекулярными константами скорости окисления пиридинового ядра и σ_{M} -константами по Гаммету.

Список литературы: 1. Галстян Г.А. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе: монография / Г.А. Галстян, Н.Ф. Тюпало, С.Д. Разумовский. – Луганск: изд-во ВНУ им. В. Даля. – 2004. – 272 с. 2. Тюпало Н.Ф. Реакции гетаренов с озоном (синтезы в ряду азинов и азолов, влияние растворителей и катализ): дис. ... доктора хим. наук. – М., 1987. – 360 с. 3. Тюпало Н.Ф. Определение марганца и хрома различной валентности при каталитическом окислении хрома (III) озоном / [Н.Ф. Тюпало, В.А. Якоби, В.Н. Бернашевский, В.С. Денищенко] // Заводская лабор. – 1977. – Т.43. – № 4. – С. 424 – 426. 4. Огата Ё. Механизмы окисления хромовой кислотой и ее производными / Ё. Огата // Перевод Ц-20630 статьи из журн. «Кагаку-но рёики». – 1973. – Т. 27. – № 4. – С. 317 – 331 / Всес. центр переводов НТ литер. и докум. ГКНТ АН СССР. 5. Общая органическая химия: в 12 т. / под ред. Н.К. Кочеткова. – М.: Химия, 1985. – Т. 8: Азот-содержащие гетероциклы. – 752 с.

Поступила в редколлегию 23.11.09